

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 574 095

(21) N° d'enregistrement national :

84 18505

(51) Int Cl^a : C 25 D 19/00 // C 25 D 3/02, 11/02.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 5 décembre 1984.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPi « Brevets » n° 23 du 6 juin 1986.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : SOCIÉTÉ NOUVELLE DALIC, société
anonyme. — FR.

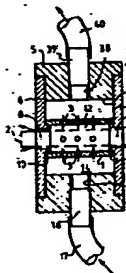
(72) Inventeur(s) : Christian Augugliaro, Jean-Marie Hery et
Daniel Mantzer.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Malémont.

(54) Appareil pour le traitement électrochimique, du type à circulation d'électrolyte.

(57) Appareil pour le traitement électrochimique d'une pièce
métallique, du type comprenant au moins une première élec-
trode 1 associée respectivement à une deuxième électrode 2
constituée par la pièce métallique à traiter, chaque paire
première électrode - deuxième électrode étant en contact avec
un électrolyte et reliée à une source de courant électrique pour
former un système électrolytique, caractérisé en ce que dans
chaque paire la première électrode 1 est traversée par un ou
plusieurs passages 3 qui sont associés à des moyens 14, 15,
16, 17 d'alimentation continue en électrolyte et qui s'étendent
de la face amont à la face aval de cette première électrode 1,
en considérant le sens de circulation de l'électrolyte, la zone à
traiter de la deuxième électrode 2 étant disposée à proximité
de ladite face aval de manière à ce que l'électrolyte s'écoule
en continu entre ladite zone à traiter et ladite face aval en
formant un film.



FR 2 574 095 - A1

Appareil pour le traitement électrochimique, du type à circulation d'électrolyte

La présente invention a pour objet un appareil pour le traitement électrochimique d'une pièce métallique, du type comprenant au moins une première électrode associée respectivement à une deuxième électrode constituée par la pièce métallique à traiter, chaque paire première électrode - deuxième électrode étant en contact avec un électrolyte et reliée à une source de courant électrique pour former un système électrolytique.

Dans les appareils connus de ce type, l'électrolyte est mis en oeuvre selon deux techniques différentes. La première technique consiste à disposer l'électrolyte dans une cuve à électrolyse. Or, hormis leur caractère encombrant, les cuves d'électrolyse sont peu adaptées au traitement de pièces de petites dimensions ; elles exigent en outre l'utilisation de quantités importantes d'électrolyte et l'arrêt périodique de l'appareil d'électrolyse en vue du nettoyage desdites cuves. C'est essentiellement pour ces raisons que l'on s'est orienté vers la technique dite hors-cuve, telle que l'électrolyse au tampon conformément à laquelle l'électrolyte est retenu dans une masse absorbante en contact avec l'une des électrodes. Les appareils basés sur cette technique sont bien adaptés au traitement de petites surfaces ; cependant pour qu'ils soient industriellement utilisables, ces appareils doivent pouvoir créer des dépôts d'épaisseur et de qualité comparables aux dépôts obtenus avec les appareils à cuve d'électrolyte. On est donc amené à leur appliquer des intensités de courant très élevées, plusieurs dizaines de fois supérieures à celles utilisées pour l'électrolyse en cuve. Il se produit du fait de ces intensités élevées, un dégagement de chaleur considérable que les appareils à électrolyse au tampon connus à ce jour ne parviennent pas à évacuer de manière parfaitement satisfaisante, notamment en régime d'utilisation prolongée, ce qui nuit à la qualité des dépôts.

Le but de la présente invention est par conséquent de remédier aux inconvénients ci-dessus mentionnés et pour ce faire, elle propose un appareil tel que défini au premier paragraphe de cette description, et qui se caractérise en ce que dans chaque paire la première électrode est traversée par un ou plusieurs passages qui sont associés à des moyens d'alimentation continue en électrolyte et qui s'étendent de la face amont à la face aval de cette première électrode, en considérant le sens de circulation de l'électrolyte, la zone à traiter de la deuxième électrode étant disposée à proximité de ladite face aval de manière à ce que l'électrolyte s'écoule en continu entre ladite zone à traiter et ladite face aval en formant un film.

On comprendra aisément que grâce à cette disposition, il y a formation entre les première et deuxième électrodes d'un film d'électrolyte parfaitement continu permettant un traitement uniforme. En outre, la circulation continue de l'électrolyte entre lesdites première et deuxième électrodes, contribue de manière très efficace à l'évacuation de la chaleur produite au cours du traitement électrochimique.

L'appareil selon l'invention évite par ailleurs la nécessité de mettre en oeuvre des quantités d'électrolyte disproportionnées par rapport aux surfaces à traiter (inconvenient propre aux appareils à cuve d'électrolyte), l'électrolyte pouvant en outre être aisément réutilisé après d'éventuels nettoyage et/ou refroidissement.

Dans les appareils du type électrolyse au tampon, le tampon qui retient l'électrolyte est frotté sur la zone à traiter, ce frottement conduisant nécessairement à la longue à l'usure dudit tampon. Un tel problème d'usure ne peut exister dans l'appareil selon l'invention, puisqu'il n'y a à aucun moment au cours du traitement, frottement d'un élément quelconque sur la deuxième électrode.

Il se peut suivant la densité du courant de travail, qu'en dépit de la circulation de l'électrolyte, il se produise un échauffement local de nature à détériorer l'électrolyte et/ou à affecter la qualité du dépôt électrochimique. Pour éviter cet inconvenient, l'invention prévoit avantageusement des moyens pour assurer le déplacement relatif de la première électrode et de la deuxième électrode de chaque paire, la zone à traiter de la deuxième électrode étant maintenue à proximité de la face aval de la première électrode au cours de ce déplacement. Ainsi, seule la première électrode ou seule la deuxième électrode pourrait être amenée en déplacement ; en variante, les deux électrodes pourraient simultanément être amenées en déplacement.

Selon un mode de réalisation possible de l'invention, la première électrode présente la forme d'un tube et la deuxième électrode associée à cette première électrode est montée coaxialement à l'intérieur de ce tube et présente une forme permettant le déplacement relatif dudit tube et de ladite deuxième électrode. Dans cette disposition particulière, les canaux d'amenée d'électrolyte étant répartis sur toute la surface cylindrique du tube, l'électrolyte s'écoule uniformément à l'intérieur du tube et la surface extérieure de la pièce à traiter, à l'exclusion des surfaces latérales de cette dernière, se trouve ainsi enrobée

par un film continu d'électrolyte ce qui rend possible le traitement de toute cette surface extérieure. Il est à noter ici que si l'on désire obtenir un traitement homogène et régulier de ladite pièce, c'est-à-dire obtenir un dépôt électrochimique d'épaisseur sensiblement constante en tous points de la pièce, la forme du tube et celle de la pièce à traiter devront être choisies pour que la distance séparant la surface extérieure de ladite pièce de la surface intérieure du tube soit sensiblement constante en tous points. A titre d'exemple, on pourra citer le cas d'une première électrode en forme de tube à section transversale circulaire et d'une pièce à traiter également à section transversale circulaire.

Un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention se caractérise en ce que ledit tube est monté dans un boîtier de préférence en matière isolante, autour d'une ouverture traversant de part en part ledit boîtier et dont la forme et les dimensions sont choisies pour permettre à la fois ledit déplacement relatif de la deuxième électrode et du tube et un échappement par cette ouverture de l'électrolyte vers l'extérieur du boîtier et en ce que lesdits moyens d'alimentation continue en électrolyte comprennent une chambre disposée au sein dudit boîtier et s'étendant autour de la surface extérieure du tube, ce boîtier qui comporte en outre au moins un premier perçage dont l'une des extrémités aboutit à ladite chambre et l'autre extrémité est en relation avec une source d'électrolyte, coopérant avec lesdits moyens pour assurer le déplacement relatif de la première électrode et de la deuxième électrode.

Dans le but de faciliter l'obtention d'un film régulier d'électrolyte à la surface de la deuxième électrode, le boîtier comportera avantageusement au moins un deuxième perçage, de préférence dans une position opposée à celle du premier perçage, dont l'une des extrémités aboutit à ladite chambre et l'autre extrémité constitue une sortie pour l'électrolyte. Une autre utilité de ce deuxième perçage est de contribuer à l'évacuation de la chaleur produite au cours du traitement.

Il est à noter que ledit boîtier pourra comporter un perçage supplémentaire dans lequel est disposé de manière étanche un moyen de liaison du tube à l'une des bornes d'un générateur de courant électrique. Ce perçage supplémentaire sera de préférence un perçage fileté et ledit moyen de liaison sera de préférence constitué par une tige filetée vissée dans ledit perçage

et dont l'une des extrémités est en liaison avec le générateur de courant et l'autre extrémité coopère avec le tube formant la première électrode.

L'ensemble de ces dispositions permet de réaliser un appareil très compact dans lequel tous les éléments sous tension, à l'exception de la pièce à traiter, sont à l'abri dans un matériau isolant, ce qui en rend la manipulation aisée et exempte de danger.

L'appareil tel que défini ci-dessus trouve essentiellement deux applications. Il pourra tout d'abord être utilisé pour l'anodisation de toute pièce à traiter constituée par un métal susceptible de subir l'oxydation anodique et tout particulièrement par de l'aluminium, du titane ou leurs alliages légers. Dans cette première application, la deuxième électrode de l'appareil selon l'invention, c'est-à-dire la pièce à traiter, sera choisie comme anode, la première électrode étant de ce fait choisie comme cathode. L'appareil de l'invention pourra par ailleurs être utilisé pour réaliser un dépôt électrolytique sur une pièce à traiter. Dans cette seconde application, la deuxième électrode de l'appareil selon l'invention sera choisie comme cathode, la première électrode étant choisie comme anode et constituée par un matériau insoluble dans les conditions de traitement.

Un mode de réalisation de l'invention est décrit ci-après à titre d'exemple non limitatif en référence aux dessins annexés dans lesquels :

La figure 1 est une vue de face du boîtier dans lequel est logée la première électrode ;

La figure 2 est une vue en coupe selon la ligne II-II du boîtier de la figure 1, et

La figure 3 est une vue de dessus schématique avec coupe partielle, de l'ensemble comprenant le boîtier de la figure 1, la deuxième électrode et des moyens assurant le déplacement relatif desdites première et deuxième électrodes.

Comme le montrent les figures 1 et 2, l'appareil représenté comprend de manière connue en soi, une première électrode 1 associée à une deuxième électrode 2 constituée par la pièce à traiter. Dans le mode de réalisation représenté, la première électrode 1 présente la forme d'un tube à section transversale circulaire et la deuxième électrode 2 présente la forme d'un barreau cylindrique également à section transversale circulaire.

Selon une caractéristique de l'invention, l'électrode 1 est percée par une série de passages 3, par exemple en forme de canaux, de préférence uni-

uniformément répartis et s'étendant suivant une direction sensiblement radiale. Selon une autre caractéristique de l'invention, le diamètre de l'électrode 2 est choisi pour que celle-ci puisse être amenée coaxialement à l'intérieur de l'électrode 1 tout en laissant subsister un faible espace entre la surface cylindrique de l'électrode 2 et la surface intérieure de l'électrode 1. Des moyens décrits ci-après sont en outre éventuellement prévus pour assurer un déplacement coaxial relatif des électrodes 1 et 2.

Selon une autre caractéristique encore de l'invention, l'électrode 1 est montée dans un boîtier 4, de préférence réalisé en un matériau isolant. Ce boîtier 4 est constitué par un corps 5 de forme générale annulaire, fermé par deux flasques latéraux démontables. Chaque flasque est pour sa part constitué par une plaque circulaire 6, 7 pourvue en son centre d'un orifice 8, 9 axial et de section circulaire, une partie en saillie annulaire 10, 11 s'étendant autour de cet orifice sur la face intérieure de la plaque et l'électrode tubulaire 1 étant emmanchée à force sur ces deux parties en saillie 10, 11. Les orifices 8, 9 définissent ainsi avec la zone 12 intérieure à cette électrode tubulaire, une ouverture traversant de part en part ledit boîtier 4. Il est encore à noter que le diamètre de ces orifices sera choisi légèrement supérieur à celui de l'électrode 2 de manière à permettre à la fois le déplacement relatif des électrodes 1 et 2 et l'échappement par ces orifices de l'électrolyte vers l'extérieur du boîtier 4.

La surface extérieure de l'électrode 1 et la surface cylindrique intérieure 13 du corps 5 définissent par ailleurs avec les plaques 6, 7, une chambre annulaire 14. Le corps 5 est en outre pourvu d'au moins un perçage 15, de préférence fileté, qui débouche dans la chambre 14 et dans lequel est vissé un élément de raccord 16 relié par un tube 17, avantageusement flexible, à une source d'électrolyte non représentée.

Le boîtier ainsi décrit est complété par un perçage supplémentaire 18, de préférence fileté, dans lequel est vissée une tige filetée 19 en un matériau conducteur de l'électricité, l'une des extrémités de cette tige étant reliée à une source de courant électrique non représentée, l'autre extrémité étant vissée dans un élément fileté 20 en matériau conducteur, solidaire de l'électrode 1.

L'appareil selon l'invention comprend par ailleurs des moyens pour assurer le déplacement relatif des électrodes 1 et 2. Il est à noter toutefois que ces moyens ne sont pas nécessairement présents si on désire un fonctionnement statique de l'appareil.

Il existe de multiples mécanismes permettant de réaliser le déplacement relatif d'un élément par rapport à un autre, tous bien connus de l'homme de métier ; le mécanisme illustré schématiquement par la figure 3 est l'un de ces mécanismes. Il comprend un moteur 21, de préférence électrique, dont l'arbre 22 porte une roue dentée 23 en prise avec une seconde roue dentée 24 montée sur un axe fileté horizontal 25 maintenu entre deux paliers 26, 27. Comme permettent de le voir les zones en coupe partielle, ces deux paliers sont montés respectivement dans les parois opposées 28, 29 d'une cuve 30 de forme parallélépipédique dans l'exemple choisi. Le mécanisme représenté comprend par ailleurs un organe 31 traversé de part en part par une ouverture cylindrique 32 dont la surface interne est creusée d'un sillon en hélice adaptée à recevoir le filet de l'axe 25. Il est en outre prévu des contacts fin de course (non représentés) permettant d'inverser le sens de rotation du moteur 21. L'organe 31 comporte en outre un élément de liaison 33 qui le solidarise au boîtier 4. Pour éviter la rotation de l'organe 31 sous l'effet du mouvement de l'axe 25, cet élément de liaison 33 est adapté à se déplacer dans une lumière horizontale pratiquée dans une paroi 34 s'étendant entre les parois opposées 28, 29 et séparant la zone de traitement électrochimique de la zone contenant le mécanisme décrit ci-dessus.

Ladite zone de traitement comprend outre le boîtier 4 et l'électrode 2, deux éléments de tige 35, 36, de préférence de longueur réglable, montés entre les parois 28, 29 et adaptés à maintenir l'électrode 2 dans une position coaxiale aux orifices 8, 9 ou ce qui revient au même coaxiale à l'électrode 1. L'un au moins de ces éléments de tiges est utilisé pour mettre l'électrode 2 sous tension. Dans l'exemple représenté par la figure 3, c'est l'élément de tige 36 qui assure cette fonction ; cet élément pourra ainsi par exemple être constitué par un matériau conducteur noyé dans une gaine isolante, l'une des extrémités de cet élément étant en contact par sa partie conductrice avec l'électrode 2, l'autre extrémité se terminant par une borne 37 reliée à une source de courant électrique (non représentée).

On comprendra aisément que grâce au mécanisme qui vient d'être décrit, l'organe 31 va se déplacer sous l'effet du mouvement de rotation de l'axe fileté 25 en entraînant dans sa course le boîtier 4 et, partant, l'électrode 1 solidarisée à l'intérieur dudit boîtier 4. L'électrode 2 étant fixe, l'électrode 1 se déplace autour de l'électrode 2 et coaxialement à cette

dernière, suivant un mouvement de va et vient dont l'amplitude peut aisément être réglée par la position des contacts de fin de course, la vitesse de déplacement étant réglable par exemple en agissant sur la vitesse de rotation du moteur 21. Bien entendu, on ne sortirait pas pour autant du cadre de l'inven-

tion, si l'électrode 2 était également animée d'un mouvement de va et vient (inverse de celui du boîtier 4) ou si seule l'électrode 2 était animée d'un tel mouvement.

On va maintenant décrire le fonctionnement de cet appareil dans l'une de ses applications possibles, celle de l'anodisation.

Tout d'abord, les connexions électriques sont réalisées pour que l'électrode 1 devienne cathode et l'électrode 2 anode, l'électrode 1 étant de manière connue en soi, constituée par un matériau tel que du graphite, du platine, de l'acier inoxydable, adapté à la nature de l'électrolyte. L'anode, c'est-à-dire l'électrode 2, est pour sa part en un matériau susceptible de subir l'oxydation anodique, tel que l'aluminium, le titane et leurs alliages. On met en marche le moteur 21 et alimente la chambre 14 d'électrolyte à partir de la source d'électrolyte via le tube 17, l'élément de raccord 16 et le perçage 15, l'électrolyte étant constitué par les solutions habituelles d'anodisation bien connues de l'homme de métier (par exemple solutions aqueuses d'acide sulfurique et/ou d'acide chromique).

Après son arrivée dans la chambre 14, l'électrolyte pénètre dans les canaux 3 et s'écoule à l'intérieur de l'électrode 1 où il vient baigner la surface extérieure de l'électrode 2 autour de laquelle se déplace ladite électrode 1 sous l'effet de l'entraînement du boîtier 4 par l'organe 31. Dans le but d'obtenir une anodisation uniforme de l'électrode 2, c'est-à-dire la formation d'une couche d'oxyde régulière à la surface de cette électrode 2, le débit avec lequel l'électrolyte est amené dans la chambre 14 est choisi pour former un film régulier d'électrolyte autour de l'électrode 2. Ce débit est fonction du nombre et de la dimension des canaux 3 ainsi que du diamètre des orifices 8, 9 et il peut aisément être déterminé par quelques essais préalables.

L'électrolyte s'échappe ensuite par les passages ménagés entre la surface extérieure de l'électrode 2 et la surface intérieure des orifices 8, 9. Il y a donc circulation continue de l'électrolyte de la chambre 14 vers l'extérieur du boîtier 4 via ces passages. Grâce à cette circulation, il y a constamment élimination de la chaleur dégagée au cours de l'anodisation. Dans la pratique, il est cependant plus aisé d'amener l'électrolyte dans la

chambre 14 avec un débit constant donné. Dans ce cas toutefois, il convient de prévoir au moins un autre perçage fileté 38 dans le corps 5 du boîtier 4, situé de préférence dans une position opposée à celle du perçage 15. Dans ce perçage 38 qui débouche dans la chambre 14, est vissé un élément 39 relié par un tube 40, avantageusement flexible, à un bac de récupération de l'électrolyte (non représenté), ce tube 40 portant avantageusement un moyen de réglage de débit (non représenté). En agissant sur ce dernier moyen, il sera aisément possible de créer un film régulier d'électrolyte autour de l'électrode 2. Il est à noter par ailleurs que la présence de cet ensemble perçage 38 - élément 39 - tube 40, peut contribuer à l'évacuation de la chaleur produite par l'anodisation, puisque cette chaleur est évacuée à la fois par l'électrolyte qui s'échappe par les passages ménagés entre la surface extérieure de l'électrode 2 et la surface intérieure des orifices 8, 9 et par l'électrolyte s'échappant par ledit ensemble.

On choisira la distance séparant la surface intérieure de l'électrode 1 de la surface extérieure de l'électrode 2, de manière à réaliser le traitement d'anodisation dans de bonnes conditions et obtenir un dépôt d'oxyde satisfaisant. Ainsi, cette distance devra être ni trop faible pour éviter la formation d'un arc entre les deux électrodes, ni trop grande pour éviter d'élever la résistance électrique entre ces deux électrodes. Cette distance est essentiellement fonction de la nature de l'électrolyte ainsi que des paramètres du courant électrique mis en oeuvre et l'homme de métier n'éprouvera aucune difficulté à déterminer par quelques essais la valeur optimale de cette distance. Il est à noter cependant que de bons résultats seront généralement obtenus avec une distance de l'ordre de 1 à 10 mm.

On notera encore que, toutes choses étant égales par ailleurs, l'épaisseur du dépôt d'oxyde pourra être réglée par le nombre de passages de l'électrode 1 autour de l'électrode 2 ; plus ce nombre de passages est élevé et plus l'épaisseur sera élevée.

L'appareil selon l'invention peut également être utilisé pour réaliser des dépôts électrochimiques sur une pièce à traiter. Pour cette application, la description précédente relative à l'anodisation reste valable si ce n'est (1) que l'on inverse les polarités, l'électrode 2 devenant ainsi cathode et l'électrode 1 devenant ainsi anode, (2) que l'électrode 1 est constituée par un matériau insoluble dans les conditions de traitement (par exemple

graphite, platine ou acier inoxydable) et (3) que l'électrolyte est choisi pour être adapté aux traitements galvanoplastiques.

Le courant électrique mis en oeuvre dans l'appareil selon l'invention, peut de manière tout à fait classique dans le domaine des traitements électrochimiques, être constitué par un exemple par un courant continu ou un courant redressé avec mise en oeuvre de densité de courant de l'ordre de 50 à 150 A/dm². Il a toutefois été constaté que la mise en oeuvre d'un courant pulsé permettait non seulement de travailler à des densités de courant supérieures à celles utilisables avec les courants continu et redressé (ce qui entraîne une réduction des durées de traitement), mais encore d'obtenir des dépôts électrochimiques particulièrement satisfaisants notamment sur le plan de la dureté et de l'homogénéité structurale.

On a ainsi pu atteindre des densités Vickers de l'ordre de 650 unités.

Les caractéristiques de courants pulsés ayant donné des résultats satisfaisants, sont comme suit :

. fréquence : 1 à plusieurs dizaines de Herz

. rapport cyclique : 0 à 1

. $\frac{\text{intensité de courant de crête}}{\text{intensité de courant de repos}} = 0 \text{ à } 1$

. densité de courant de crête : 200 à 350 A/dm²

Exemple d'une opération d'anodisation

a) Caractéristiques essentielles de l'appareil utilisé

- distance cathode - anode = 2 mm
- diamètre des canaux = 2 mm
- nombre de canaux = 20
- vitesse de déplacement cathode = 0,5 m/mn
- électrolyte : "DALIC Y1"
- longueur cathode = 30 mm
- diamètre orifice 9 = 18 mm
- débit électrolyte (entrée) = 300 l/heure
- durée d'exposition de l'anode = 1 mn 40 sec.

b) Caractéristiques de la pièce à traiter

- nature = tiroir de boîte de vitesse en alliage léger d'aluminium AG3

10

- diamètre extérieur = 16 mm
- longueur = 32 mm

c) Caractéristiques du courant

5

- courant pulsé
- intensité = 10 A
- fréquence = 10 Herz
- rapport cyclique = 0,6
- $\frac{\text{intensité de courant de crête}}{\text{intensité de courant de repos}} = 0,1$
- tension = 50 V

10

d) Caractéristiques de la couche formée

15

- épaisseur = 15 μ
- densité Vickers = 630 unités
- état de surface avant traitement : R = 1,80
- état de surface après traitement : R = 1,65.

REVENDECATIONS

1. Appareil pour le traitement électrochimique d'une pièce métallique, du type comprenant au moins une première électrode (1) associée respectivement à une deuxième électrode (2) constituée par la pièce métallique à traiter, chaque paire première électrode - deuxième électrode étant en contact avec un électrolyte et reliée à une source de courant électrique pour former un système électrolytique, caractérisé en ce que dans chaque paire la première électrode (1) est traversée par un ou plusieurs passages (3) qui sont associés à des moyens (14, 15, 16, 17) d'alimentation continue en électrolyte et qui s'étendent de la face amont à la face aval de cette première électrode (1), en considérant le sens de circulation de l'électrolyte, la zone à traiter de la deuxième électrode (2) étant disposée à proximité de ladite face aval de manière à ce que l'électrolyte s'écoule en continu entre ladite zone à traiter et ladite face aval en formant un film.

2. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre des moyens (21-27, 31-34) pour assurer le déplacement relatif de la première électrode (1) et de la deuxième électrode (2) de chaque paire, la zone à traiter de la deuxième électrode (2) étant maintenue à proximité de la face aval de la première électrode (1) au cours de ce déplacement.

3. Appareil selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la première électrode (1) présente la forme d'un tube et en ce que la deuxième électrode (2) associée à cette première électrode est montée coaxialement à l'intérieur de ce tube et présente une forme permettant le déplacement relatif dudit tube et de ladite deuxième électrode.

4. Appareil selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit tube est monté dans un boîtier (4), autour d'une ouverture (8, 9, 12) traversant de part en part ledit boîtier (4) et dont la forme et les dimensions sont choisies pour permettre à la fois ledit déplacement relatif de la deuxième électrode (2) et du tube (1) et un échappement par cette ouverture de l'électrolyte vers l'extérieur du boîtier (4) et en ce que lesdits moyens d'alimentation continue en électrolyte comprennent une chambre (14) disposée au sein dudit boîtier et s'étendant autour de la surface extérieure du tube (1), ce boîtier qui comporte en outre au moins un premier perçage (15) dont l'une des extrémités aboutit à ladite chambre (14) et l'autre extrémité

est en relation avec une source d'électrolyte, coopérant avec lesdits moyens pour assurer le déplacement relatif de la première électrode et de la deuxième électrode.

5 5. Appareil selon la revendication 4, caractérisé en ce que le boîtier (4) comporte au moins un deuxième perçage (38), de préférence dans une position opposée à celle du premier perçage, dont l'une des extrémités aboutit à ladite chambre (14) et l'autre extrémité constitue une sortie pour l'électrolyte.

10 6. Appareil selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que le boîtier (4) comporte un perçage supplémentaire (18) dans lequel est disposé de manière étanche un moyen (19) de liaison du tube (1) à l'une des bornes d'un générateur de courant électrique.

15 7. Appareil selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit perçage (18) est un perçage fileté et en ce que ledit moyen de liaison est constitué par une tige filetée (19) vissée dans ledit perçage (18) et dont l'une des extrémités est en liaison avec le générateur de courant et l'autre extrémité coopère avec le tube (1) formant la première électrode.

20 8. Appareil selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la deuxième électrode est choisie comme anode et constituée par un matériau susceptible de subir l'oxydation anodique, la première électrode étant choisie comme cathode.

25 9. Appareil selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la deuxième électrode est choisie comme cathode, la première électrode étant choisie comme anode et constituée par un matériau insoluble dans les conditions de traitement.

10. Appareil selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la source de courant électrique est constituée par un générateur de courant pulsé.

1 / 1

FIG. 1

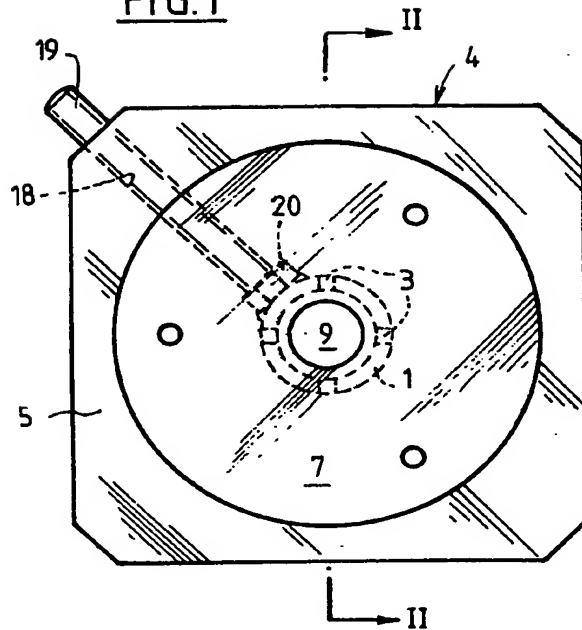


FIG. 2

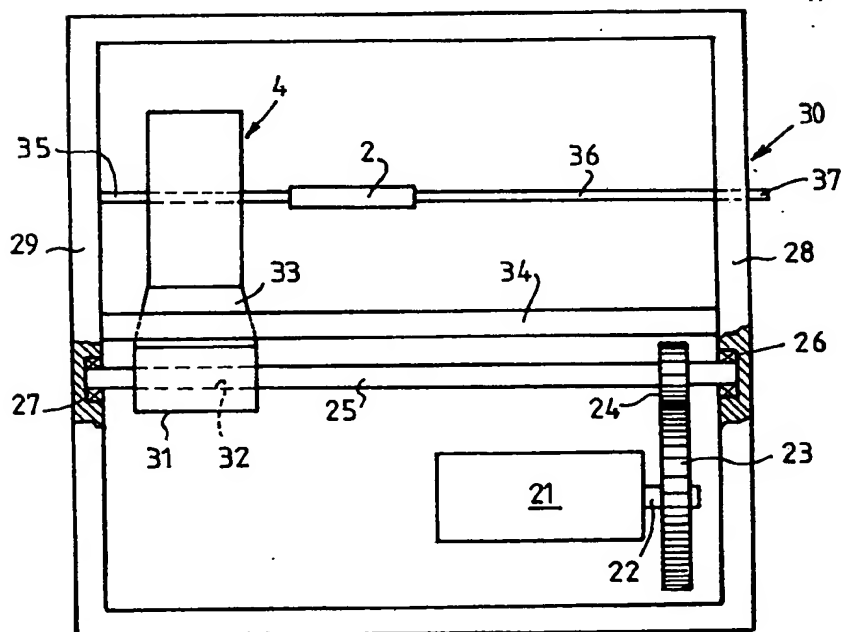
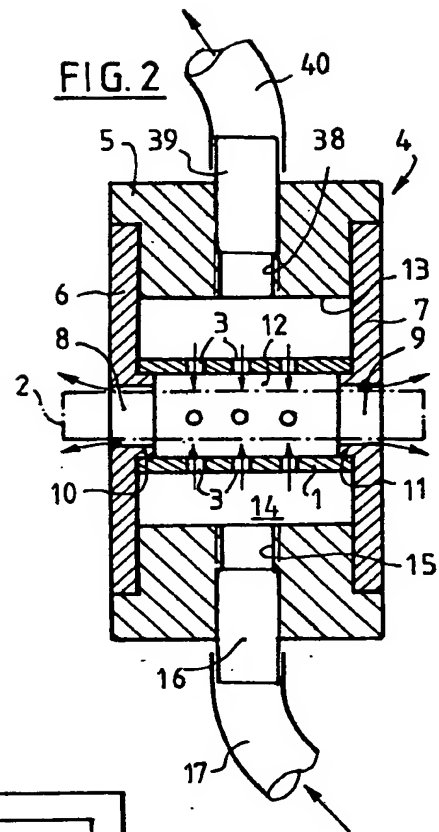


FIG. 3

19 REPUBLIC OF FRANCE
NATIONAL INSTITUTE OF
INDUSTRIAL PROPERTY
PARIS

11 Publication no.
Use only for requests for copying

2 574 095

21 National registration No.

84 18505

51 International Classification⁴: C 25 D 19/00//C 25 D 3/02, 11/02.

12

PATENT APPLICATION

A1

22 Date of filing: December 5, 1984	71 Applicant(s): SOCIETE NOUVELLE DALIC, LLC – France
30 Priority:	
43 Date of public notice of Application: BOPI – Patents – No. 23, June 6, 1986.	72 Inventor(s): Christian Augugliaro, Jean- Marie Hery and Daniel Mantzer.
60 References to other related national documents:	73 Holder(s) of Record:
	74 Representative(s): Cabinet Malémont. [Malémont Attorneys-at-Law]

54 Apparatus for Electrochemical Treatment, Electrolytic Circulation Type

57 Apparatus for electrochemical treatment of a metal part, of type comprised of at least one primary electrode 1 connected to a secondary electrode 2, comprised of the metal part to be treated, each pair, primary electrode – secondary electrode – in contact with an electrolyte and linked to a source of electric current to create an electrolytic system, wherein for each pair the primary electrode 1 is crossed by one or more passageways 3 connected to a continuous electrolyte feed means 14, 15, 16, 17 extending from the upstream to the downstream face of this primary electrode 1, relative to the direction of electrolytic circulation, the area of the secondary electrode 2 to be treated being located close to said downstream face so that the electrolyte flows continuously between said area to be treated and said downstream face creating a film.

[figure]

[vertical text at lower left] FR 2 574 095 - A1

[letterhead info]

Apparatus for Electrochemical Treatment, Electrolytic Circulation Type

The part of this invention is an apparatus for electrochemical treatment of a metal part, of a type comprised of at least one primary electrode connected to a secondary electrode comprised of the metal part to be treated, each pair of primary - secondary electrode in contact with an electrolyte and linked to a source of electrical current to create an electrolytic system.

In known apparatuses of this type, electrolyte use is based on two different techniques. The first technique involves electrolyte in a electroplating tank. In addition to their unwieldy nature, electroplating tanks are poorly adapted to treating small parts; they also require the use of large quantities of electrolyte and periodic shutdowns of the electroplating apparatus to clean said tanks. Consequently there is a tendency toward a technique known as out-of-tank, such as pad electroplating, whereby the electrolyte is maintained inside an absorbent mass in contact with one of the electrodes. Apparatuses based on this technique are well adapted to treating small areas; however, so that they may be industrially feasible, these apparatuses must create deposits of a thickness and quality comparable to deposits obtained from tank electroplating. Thus there is a tendency to apply extremely high electrical currents, dozens of times higher than with tank electroplating. These strong currents generate considerable heat that pad electroplating apparatuses have so far not been able to evacuate satisfactorily, especially under prolonged use, which reduces the quality of the deposits.

Consequently the part of this invention is to eliminate the above disadvantages, hence an apparatus as defined in the first paragraph of this description, wherein for each pair there are one or more passageways crossing the primary electrode linked to continuous electrolyte feed means extending from the upstream to the downstream face of this primary electrode, relative to the electrolyte flow, with the area of the secondary electrode to be treated being close to said downstream face so that the electrolyte flows continuously between said area to be treated and said downstream face, creating a film.

It can be readily seen that owing to this arrangement, a perfectly continuous electrolytic film is created between the primary and secondary electrodes, resulting in uniform treatment. In addition, continuous circulation of the electrolyte between said primary and secondary electrodes
5 leads to highly effective evacuation of heat generated during electrochemical treatment.

The apparatus of the invention also renders it unnecessary to use disproportionately large amounts of electrolyte in comparison to the surfaces to be treated (a disadvantage of tank electroplating apparatuses); the electrolyte may also be easily reused after cleaning and/or cooling.

10 With pad electroplating apparatuses, the pad that holds the electrolyte is rubbed over the area to be treated, which in the long run leads to wear and tear of said pad. Said wear and tear does not occur with the apparatus of this invention, since treatment involves no element being rubbed over the secondary electrode at any time.

Depending on the density of the working current and despite circulation of the
15 electrolyte, localized heating may occur which could deteriorate the electrolyte and/or reduce the quality of the electrochemical deposit. To avoid this problem, an advantage of the invention is that it has means of ensuring coordinated movement of the primary and secondary electrode of each pair, with the treatment area of the secondary electrode held close to the downstream face of the primary electrode while it is being moved. Thus only the primary or secondary electrode
20 can be moved; in one variant, both electrodes can be moved simultaneously.

In one embodiment of the invention, the primary electrode is tubular, with the secondary electrode related to this primary electrode being mounted coaxially inside this tube, whose shape allows for coordinated movement of said tube and said secondary electrode. With this particular arrangement, the channels through which the electrolyte flows cover the entire cylindrical
25 surface of the tube, the electrolyte flows uniformly into the tube, and the outer surface of the part to be treated, unlike the side surfaces of said part, is thus coated by a

continuous film of electrolyte, thereby making it possible to treat the entire outer surface. It should be noted that if a homogenous, even treatment of said part is desired, i.e., a highly consistent electrochemical deposit over the entire part, the shape of the tube and of the part to be treated must be such that the gap separating the outer surface of said part from the inner surface of said tube is highly constant at every point. One possible example is with a primary (tubular) electrode of circular transverse section, and the part to be treated also of circular transverse section.

A particularly advantageous embodiment of the invention involves mounting said tube inside a housing, preferably made of insulating material, around an opening passing from one side to the other of said housing and whose shape and dimensions allow the secondary electrode and tube to move at the same time as the electrolyte flows out of the housing through this opening, with said means of continuous electrolyte feeding comprising a chamber inside of said housing and extending around the outer surface of the tube, said housing also having at least one drilled hole one of whose ends terminates at said chamber and the other end connects to an electrolyte source, thus operating in conjunction with said means to ensure coordinated movement of the primary and secondary electrodes.

To aid in coating the electrolytic film evenly over the surface of the secondary electrode, it will be advantageous for the housing to have at least one more drilled hole, preferably opposite to the first, with one end terminating at said chamber and the other forming an outlet for the electrolyte. This second drilled hole can also help to evacuate heat produced by treatment.

It should be noted that said housing may also have an additional drilled hole with a leak proof means of linking the tube to an electric current generator terminal. This additional drilled hole will preferably be threaded, and said linking means preferably comprised of a threaded bar screwed into said drilled hole,

one of whose ends is connected to the current generator and the other to the tube forming the primary electrode.

The assembly comprised of these devices represents a very compact apparatus with all of its electrically charged internal elements, except for the part to be treated, protected by an insulating material, making handling easy and safe.

There are basically two applications for the apparatus as defined above. First of all it can be used to anodize any metal part capable of anodic oxidation, especially those made of aluminum, titanium or their light alloys. In the first application, the secondary electrode of the invention, i.e., the part to be treated, will be the anode, with the primary electrode being the cathode. The apparatus of the invention may also be used to make an electrolytic deposit on a part to be treated. In this second application, the secondary electrode of the apparatus of the invention will be the cathode, the primary electrode will be the anode and will be made of a material insoluble under treatment conditions.

One embodiment of the invention is described below, and is a non-limiting example relative to the attached drawings in which:

Figure 1 is a front view of the housing that contains the primary electrode;

Figure 2 is a cross-section view along line II-II of the housing in Fig 1, and

Figure 3 is an overhead schematic view of the assembly with a partial cutaway, comprised of the housing in Fig 1, the secondary electrode and the means of ensuring coordinated movement of the primary and secondary electrodes.

As illustrated by Figs 1 and 2, the apparatus shown commonly consists of a primary electrode 1 in conjunction with a secondary electrode 2, the part to be treated. As shown here, the primary electrode 1 is in the shape of a tube in circular transverse section, while the secondary electrode 2 is in the shape of a cylindrical bar also in circular transverse section.

In one embodiment of the invention, a number of passageways 3 have been made through the electrode, for example in the shape of channels, preferably uniformly distributed

and fanning out in basically a radial direction. In another embodiment of the invention, the diameter of electrode 2 is selected so that it can be inserted coaxially into electrode 1 while leaving a narrow space between the cylindrical surface of electrode 2 and the inner surface of electrode 1. Means as described below may also be included to ensure coordinated coaxial movement of electrodes 1 and 2.

In yet another embodiment of the invention, electrode 1 is mounted inside a housing 4, preferably made of insulating material. Said housing 4 consists of a body 5 of a general annular shape, closed off by two removable side disks, with each disk in turn comprised of a circular plate 6 and 7 with axial holes 8 and 9 of circular section in their center, a projecting annular part 10 and 11 around this hole on the inside face of the plate, with tubular electrode 1 pressed in on the two projecting parts 10 and 11. Holes 8 and 9, together with area 12 inside this tubular electrode, thus create an opening that passes through housing 4. It should also be noted that the selected diameter of these holes will be slightly larger than that of electrode 2, so as to allow electrodes 1 and 2 to shift at the same time the electrolyte flows out of housing 4 through these holes.

The outer surface of electrode 1 and the inner cylindrical surface 13 of body 5, along with plates 6 and 7, also create an annular chamber 14. Body 5 also has at least one drilled hole 15, preferably threaded, which opens up into chamber 14 and into which a fitting 16 has been screwed, linked by a tube 17, which has the advantage of being flexible, to an electrolyte source (not shown).

The housing as described is completed by an additional drilled hole 18, preferably threaded, into which a threaded bar 19, made of an electrically conductive material, has been screwed. One end of said bar is connected to a source of electrical current (not shown), the other end screwed into a threaded element 20 made of conductive material, interlinked with electrode 1.

The apparatus of the invention also contains a means of ensuring coordinated movement of electrodes 1 and 2. It should, however, be noted that these means are not necessarily present if one wishes to have the apparatus operate statically.

There are several mechanisms that permit coordinated movement of one element in conjunction with another, all of them quite familiar to an expert: the mechanism shown in Fig 3 is of this type. It consists of a motor 21, preferably electric, on whose shaft 22 is mounted a toothed wheel 23 that meshes with a second toothed wheel 24 mounted on a horizontal threaded shaft 25 located between two bearings 26 and 27. As can be seen in the partial cutaway areas, each of these two bearings is mounted on opposite walls 28 and 29 of a tank 30, parallelepiped in the example. The mechanism shown also contains a component 31 through which a cylindrical opening 32 passes from one side to the other and whose inner surface has been spirally grooved to receive the threads of shaft 25. It is also equipped with limit stops (not shown) allowing the rotation of motor 21 to be reversed. Component 31 also has a linking element 33 that connects it to the housing 4. To prevent movement of shaft 25 from causing component 31 to rotate, said linking element 33 can shift inside a horizontal port made in one wall 34 between opposite walls 28 and 29 separating the electrochemical treatment area from the area with the mechanism described above.

In addition to housing 4 and electrode 2, said treatment area also contains two bar elements 35 and 36, preferably of adjustable length, mounted between walls 28 and 29 and adapted to hold electrode 2 coaxially in holes 8 and 9, or upon returning the same coaxial position to electrode 1. At least one of these bar elements is used to electrically charge electrode 2, which, in the example shown in Fig 3, is performed by the bar 36 component. This element, for example, may be made of conductive material embedded in an insulating sheath, with the conductive part of one end of the element touching electrode 2, the other end attached to a terminal 37 linked to a source of electrical current (not shown).

One can readily understand that due to the mechanism described above, rotation of threaded shaft 25 will cause component 31 to move, carrying housing 4 along in its stroke, and therefore electrode 1 as well, joined to the inside of said housing 4. With electrode 2 fixed in place, electrode 1 rotates around and coaxially to electrode 2, in a back and forth movement

whose range can be easily adjusted by the position of the limit stops. Movement speed can be varied, for example, by adjusting the rotation speed of the motor 21.

Evidently, if electrode 2 is also shifted by a back and forth movement (opposite to that of housing 4), or if only electrode 2 is shifted by such movement, this does not constitute a deviation from the scope of the invention.

Operation of this apparatus will now be described, in terms of one of its possible applications, that being anodizing.

First, the electrical connections are adjusted to make electrode 1 a cathode and electrode 2 an anode, with electrode 1 evidently made of a material such as graphite, platinum, or stainless steel, consonant with the type of electrolyte. The anode, i.e., electrode 2, is in turn made of a material capable of undergoing anodic oxidation, such as aluminum, titanium or their alloys. Motor 21 is started up and electrolyte is fed into chamber 14 from the electrolyte source through tube 17, fitting 16 and hole 15. The electrolyte consists of standard anodizing solutions well known to the expert (e.g., aqueous sulfuric acid and/or chromic acid solutions).

After entering chamber 14, the electrolyte enters the channels 3 and flows into electrode 1 where it bathes the outer surface of electrode 2, around which said electrode 1 rotates as a result of housing 4 being impelled by component 31. To achieve uniform oxidation of electrode 2, i.e. with an even layer of oxide on the surface of said electrode 2, the flow rate of the electrolyte into chamber 14 is adjusted so that it will form an even film of electrolyte around electrode 2. This flow rate depends of the number and size of the channels 3, as well as the diameter of holes 8 and 9, and can readily be determined by testing.

The electrolyte then flows out through the passageways between the outer surface of electrode 2 and the inner surface of holes 8 and 9. Thus the electrolyte circulates continuously through these passageways from chamber 14 to the outside of housing 4. This circulation constantly eliminates heat produced by anodizing. In practice, it is nevertheless easier to cause

the electrolyte to flow into chamber 14 at a constant rate. In such an instance, however, at least one more threaded hole 38 should be made in body 5 of housing 4, preferably opposite to hole 15. An element 39 is screwed into hole 38 that opens into chamber 14, linked by a tube 40, aided by being flexible, to an electrolyte recovery basin (not shown). This tube 40 has the advantage of a flow-regulation device (not shown). Said device will render it easy to coat electrode 2 evenly with electrolyte. It should also be noted that this assembly (hole 38, element 39, tube 40) may contribute to evacuating heat produced by anodizing, since this heat is evacuated concomitantly by the electrolyte flowing out through the passageways between the outer surface of electrode 2 and the inner surfaces of holes 8 and 9, and by the electrolyte flowing out of said assembly.

The gap between the inner surface of electrode 1 and the outer surface of electrode 2 will be selected so as to optimize anodizing and obtain a satisfactory oxide deposit. This gap must therefore not be too narrow, to prevent arcing between the two electrodes, or too wide, to avoid increasing electrical resistance between the two electrodes. This gap basically depends on the nature of the electrolyte, as well as the parameters of the electric current utilized. The expert will find testing to determine the optimal gap easy. It should be noted, however, that satisfactory results are generally obtained with a gap from 1 to 10 mm.

It can also be seen that, all things being equal, the thickness of the oxide deposit can be controlled by the number of times electrode 1 turns around electrode 2; the higher the number, the thicker the deposit.

The apparatus in the invention can also be used to place electrochemical deposits on a part. To do so, the preceding description of anodizing remains applicable only if (1) polarities are reversed, with electrode 2 becoming the cathode and electrode 1 the anode; (2) electrode 1 is a material insoluble under treatment conditions (e.g., graphite, platinum or stainless steel), and (3)

an electrolyte suitable for electroplating is selected.

The electric current used in the apparatus of this invention, in keeping with standard electrochemical treatments, may for example be DC or a rectified current operating at a current density of around 50 to 150 A/cm². It has nevertheless been noted that use of a pulsing current not only allows for operating at current densities higher than for DC and rectified currents (resulting in shorter treatment times), but also makes it possible to obtain extremely satisfactory electrochemical deposits, especially in terms of hardness and structural homogeneity.

Vickers hardnesses of approximately 650 have thus been obtained.

Characteristics of pulsing currents leading to satisfactory results are as follows:

- frequency: 1 to several dozen Hertz.
- duty factor: 0 to 1
- peak current intensity = 0 to 1
rest current intensity
- peak current density: 200 to 350 A/dm²

Example of an anodizing operation

a) Essential characteristics of apparatus

- cathode-anode gap = 2 mm
- channel diameter = 2 mm
- number of channels = 20
- cathode movement speed = 0.5 m/min.
- electrolyte: "DALIC Y1"
- cathode length = 30 mm
- hole diameter 9 = 18 mm
- electrolyte flow (incoming) = 300 l/hr
- anode exposure time = 1 min 40 sec.

b) Characteristics of part to be treated

- type = gear box slide, of light aluminum alloy AG3

- outer diameter = 16 mm
- length = 32 mm

c) Characteristics of current

- pulsing current
- intensity = 10 A
- frequency = 10 Hertz
- duty factor = 0.6
- peak current intensity = 0.1
rest current intensity
- voltage = 50 v

d) Characteristics of coating

- thickness = 15 μ
- Vickers hardness = 630
- surface condition before treatment: R = 1.80
- surface condition after treatment: R = 1.65.

CLAIMS

1. Apparatus for electrochemical treatment of a metal part, of type comprised of at least one primary electrode (1) connected to a secondary electrode (2), comprised of the metal part to be treated, each pair primary electrode/secondary electrode in contact with an electrolyte and
5 linked to a source of electric current to create an electrolytic system, wherein for each pair the primary electrode (1) is crossed by one or more passageways (3) connected to a continuous electrolyte feed means (14, 15, 18, 17) extending from the upstream to the downstream face of this primary electrode (1) relative to the direction of the electrolytic circulation source, the area
10 of the secondary electrode (2) to be treated being located close to said downstream face so that the electrolyte flows continuously between said area to be treated and said downstream face creating a film.

2. The apparatus of Claim 1, wherein there are also means (21-27, 31-34) of ensuring coordinated movement of primary electrode (1) and secondary electrode (2) for each pair, the
15 area for treating on the secondary electrode (2) being maintained closer to the downstream face of the primary electrode (1) throughout this movement.

3. The apparatus of Claim 1 or 2, wherein said primary electrode (1) is tubular in shape and said secondary electrode (2) associated with said primary electrode is coaxially mounted inside this tube, and is shaped to permit movement of said tube and of said secondary electrode.

20 4. The apparatus of Claim 3, wherein said tube is mounted in a housing (4) around an opening (8, 9, 12) that crosses said housing (4) from one side to the other and whose shape and dimensions have been selected to permit said coordinated movement of said secondary electrode (2) and of the tube (1) and the flow of the electrolyte through this opening out of said housing (4), and whereby said continuous electrolyte feed means are comprised of a chamber (14) in said
25 housing and extending across the outer surface of said tube (1), the housing also having at least one primary hole (15) one of whose ends terminates at said chamber (14) and the other end is connected to a source of electrolyte, working with said means to ensure coordinated movement of the primary and secondary electrode.

5. The apparatus of Claim 4, wherein said housing (4) contains at least one second drilled hole (38), preferably opposite to the first drilled hole, one of whose ends terminates at said chamber (14) and the other end comprises an outlet for the electrolyte.

5 6. The apparatus of Claims 4 or 5, wherein said housing (4) has an additional drilled hole (18) in which a leak proof means (19) of linking tube (1) to a terminal of an electric current generator is located.

10 7. The apparatus of Claim 6, wherein said drilled hole (18) is threaded and in which said means of linking is comprised of a threaded bar (19) screwed into said drilled hole (18) and one of whose ends is connected to the current generator and the other end to tube (1) forming the primary electrode.

8. The apparatus according to any of the preceding Claims wherein the secondary electrode is selected as anode and consists of a material capable of undergoing anodic oxidation, with the primary electrode being the cathode.

15 9. The apparatus according to any Claim 1 through 7 wherein the secondary electrode is selected as cathode, the primary electrode being the anode and which consists of a material insoluble under treatment conditions.

10. The apparatus according to any of the preceding Claims wherein the source of electric current consists of a pulsing current generator.